

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/079573 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D21H 19/48, 21/16 Tokyo (JP). 森井 博一 (MORII, Hirokazu) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03186
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) (74) 代理人: 児玉 喜博 (KODAMA, Yoshihiro); 〒101-0021 東京都千代田区外神田2-17-2 延寿お茶の水ビル3F Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-97595 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP  
特願2002-90076 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 若井 千鶴 (WAKAI, Chizuru) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 甲斐 秀彦 (KAI, Hidehiko) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 米重 誠樹 (YONESHIGE, Seiki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED PAPER FOR PRINTING

(54) 発明の名称: 印刷用塗工紙

(57) Abstract: A coated paper for printing, which comprises a base paper, a pigment coating layer which is formed on the base paper and contains a pigment and an adhesive, and, formed on the pigment coating layer, a surface layer which contains 100 parts by weight of a thermoplastic polymer having a glass transition temperature of 80°C or higher and 3 to 100 parts by weight of a surface sizing agent such as a styrene-acrylic based, an olefinic or a styrene-maleic acid based copolymer. The coated paper has high gloss, provides uniform attachment of an ink, exhibits practically satisfactory printabilities, such as ink drying property and surface release strength, is free from the adhesion to a calender roll, and can be produced with good productivity.

(57) 要約:

原紙上に顔料と接着剤を含有する塗工層を設けた顔料塗工層上に、ガラス転移温度が 80°C 以上の熱可塑性重合体 100 重量部に対してスチレン・アクリル系、オレフィン系又はスチレン・マレイン酸系の共重合体のような表面サイズ剤を 3～100 重量部含有する表面層を設けてなる、高光沢で、着肉むらがなく、インク乾燥性、表面剥離強度などの印刷適性も実用に十分であり、カレンダーロールへの付着もなく生産性良く製造可能な印刷用塗工紙。



WO 02/079573 A1

## 明 細 書

## 印刷用塗工紙

技術分野

本発明は、印刷適性の優れた高光沢塗工紙に関するものである。

詳しくは、本発明は、熱可塑性共重合体と表面サイズ剤の混合液を塗布乾燥して表面層としたときに、着肉むらがなく、インク乾燥性、表面剥離強度などの印刷適性も実用に十分であり、カレンダーロールへの付着もない印刷用塗工紙に関する。

背景技術

顔料とそのバインダーからなる塗工層を有するコート紙は高級印刷用紙として用いられ、インク吸収性や塗工層強度などの印刷適性の外に塗工層表面の光沢が重要な要素である。ところで、光沢度を高めるために塗工層表面を加圧して平滑化すれば、必然的に塗工層の空隙が潰れインク吸収能力が低下する。また、光沢度を高めるために顔料のバインダーとして使用される重合体ラテックスなどの水溶性あるいは水分散性高分子物質を多量に使用すると、塗工層強度と光沢は向上するもののやはり塗工層の空隙が減少してインク吸収能力が低下するなど、光沢と印刷適性は相反する部分がある。このようにコート紙においては、光沢と印刷適性の程よいバランスが得られるように、顔料や接着剤の種類及び配合、塗料の塗布量や平滑処理の程度などが決定されているが、印刷適性のよい高光沢紙を得るにはさらに別の技術が必要とされている。印刷用塗工紙の光沢度は一般に、微塗工紙、コート紙、アート紙、スーパーアート紙、キャストコート紙の順で高くなり、本発明でいう高光沢とはスーパーアート紙と同等か、あるいはそれ以上の光沢度を指し、従って高光沢紙とはスーパーアート紙以上の光沢度を有する印刷用塗工紙の意味で用いる。

高光沢紙の製造に関しては従来より、キャストコーターによる方法がある。この方法は、顔料及びバインダーよりなる湿潤塗工層を鏡面仕上げのキャストドラムに圧接して加熱乾燥する方法で、一般のアート紙、コート紙あるいは微塗工紙の製造速度より数段遅いという問題点がある。

また、キャストドラムによらず、加熱カレンダーを利用する方法が知られている。例えば、特開昭56-68188号公報、特公昭64-10638号公報、特公昭64-11758号公報には、顔料と重合体ラテックスあるいは水溶性高分子樹脂とを混合塗布乾燥した塗工層を加熱カレンダー処理する方法が開示されている。これらは、支持体上にガラス転移温度が5℃あるいは38℃以上の重合体ラテックスを塗布し、ついで、この塗布層を、塗布層の温度が、使用するラテックスのガラス転移温度より高い温度になるように加熱温度を設定した加熱カレンダーで処理する。この方法は簡便な方法であり、生産性も良く、通常のコート紙の製造には適しているが、光沢という点では不十分であり、キャスト塗工紙はもちろんスーパーアート紙以上とすることはできず、キャスト塗工紙に匹敵する光沢を得ることはできない。

さらに、別の方法として、特開昭59-22683号公報に開示された方法がある。こ

の方法はシート単体あるいは顔料塗工層を有するシート上に最低造膜温度の異なる2種以上の重合体ラテックスを併用して塗布乾燥し、必要に応じてカレンダーで平滑化する技術であって、最低造膜温度の異なるラテックスを併用して乾燥することにより塗工紙表面に微細なクラックが生じて、光沢を損なうことなく良好なインク吸収性が得られるというものである。この技術において、重要な点は塗工紙表面に微細なクラックを生ぜしめることであり、そのためには乾燥条件に細心の注意が必要である。すなわち、低い最低造膜温度のラテックスは完全に溶解するが、高い最低造膜温度のラテックスは部分的に溶解するような乾燥条件を設定する必要がある。しかし、周知の通り乾燥条件は一般に多数の要因によって変動し易いものであり、この技術の工業的適用を考えた場合、製造工程全体にわたり乾燥条件を常に、均一に、かつ一定に保つことは事実上不可能である。そのため一定の安定した品質を保持することがきわめて難しい。

本発明者らは、特開平3-167396号公報、特開平8-13390号公報に示したように、支持体上に塗工層を設けた基材の顔料塗工層上に二次転移温度80℃以上の熱可塑性重合体（熱可塑性を示す重合体あるいは共重合体からなるエマルジョン）表面層を有する印刷用塗工紙を得ることにより、平滑化処理を行うことなくコート紙並の光沢が得られ、また、インク吸収性、表面強度などの印刷適性も優れ、さらに、重合体ラテックスの二次転移温度以下の温度で表面層をカレンダー処理する方法により、スーパーアート紙以上の高光沢紙が得られ、同時に、インク吸収性、表面強度、ミストット率などの印刷適性も実用に十分に足りるものであり、カレンダーロールへの付着もないため、生産性が高まって効率よく製造できることを見出している。しかしながら、枚用印刷において、インキの着肉むらが発生し、印刷適性に劣り、カレンダーロールの剥離性が不十分という問題があった。

#### 発明の開示

以上のような状況に鑑み、本発明は、白紙光沢度が高く、インキ吸収性、表面強度に優れ、特に枚用印刷時において、インキ着肉むらが発生せず、インキ乾燥性も良好で印刷適性に優れた高光沢を有する印刷用塗工紙と、一定の安定した品質を容易かつ安価に製造することができる印刷用塗工紙の製造方法を提供することにある。

上記課題は、支持体上に顔料塗工層を設けた基材の顔料塗工層上に、ガラス転移温度が80℃以上の熱可塑性重合体と表面サイズ剤との混合物を含有する表面層を設けることにより、高白紙光沢で、インキ吸収性、表面強度に優れ、インキ着肉むらが発生せず、印刷適性に優れた印刷用塗工紙を得ることができ、カレンダーの剥離性が良好で一定の品質を安価に製造することが可能になった。本発明の表面層は、高光沢、インキ着肉むら、インキ乾燥性のバランスを良好にするために、好ましくは熱可塑性重合体100重量部に対して表面サイズ剤を3～100重量部含有し、より好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは3～20重量部である。

本発明の表面層を設けることにより高光沢が得られる理由としては、ガラス転移温度の

高い熱可塑性重合体及び表面サイズ剤を用いることにより、これらが顔料塗工層の凹部を主に埋めているため全体として表面層が光学的に平滑化されたものと推測される。

熱可塑性重合体のみからなる表面層は、紙面にインキが転移した際にインキ吸収性が不均一であるために、インキ乾燥性が不均一になり、後刷りのインキが転移したときに不均一に転移するトラップピングが生じ、これにより印刷面の着肉むらが発生していた。また、表面サイズ剤のみからなる表面層は、紙面にインキが転移した後の乾燥性が遅く、印刷作業性が劣っていた。本発明は、ガラス転移温度の高い熱可塑性重合体と表面サイズ剤を組み合わせることで、紙質面の特性は犠牲にすることなく、着肉むらなく、インキ乾燥性も良好なレベルにすることができた。

この理由は、熱可塑性重合体のみからなる表面層は、熱可塑性重合体が粒子形状を維持したまま存在し、表面層の表面に微細な空隙部分が不均一に存在しているため、インキを不均一に吸収していたのに対して、表面サイズ剤を添加することにより空隙部分を表面サイズ剤が適度に充填あるいは被膜し、空隙部分を埋めるため、インキの浸透をより均一にすることができ、インキ乾燥性も遅くなく、良好なものになると考えられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において用いる基材は、高光沢と印刷適性を両立させるために、原紙の上に顔料と接着剤を有する顔料塗工層を設けた基材でなければならない。原紙としては顔料塗工層が設けられるものであれば特に制限がなく、中質紙や上質紙、新聞紙、片艶紙、特グラビア紙などの非塗工紙を用いることができる。非塗工紙の上に顔料塗工層を設ける方法は、通常の顔料塗工紙の製造法で十分達せられるが、望まれる品質に応じて、塗料中の顔料、接着剤の種類、あるいは顔料と接着剤の量比を適宜変更して使用する。

本発明の顔料塗工層に用いる顔料としては、従来から用いられている、カオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料、プラスチックピグメントなどの有機顔料であり、単独あるいは2種以上を併用して使用することができる。本発明においては、高光沢で印刷適性をより向上させるために、カオリンを顔料100重量部当たり50重量部以上配合することが好ましい。

本発明の顔料塗工層に用いる接着剤としては、従来から用いられている、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系などの各種共重合体及びポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体などの合成系接着剤、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白の蛋白質類、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリンなどの澱粉類、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体などの通常の塗工紙用接着剤1種類以上を

適宜選択して使用される。これらの接着剤は顔料100重量部に対して5～50重量部、より好ましくは5～25重量部程度の範囲で使用される。特に、インキ乾燥性をより良好にするために、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックスを顔料100重量部に対して、13重量部以下が好ましい。また、必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤、印刷適性向上剤など、通常の塗工紙用塗工組成物に配合される各種助剤が適宜使用される。

原紙上に設ける顔料塗工層は、原紙の片面あるいは両面に、単層あるいは二層以上設ける事も可能である。本発明の塗工層の塗工量は、好ましくは片面当たり2～40 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～25 g/m<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは8～20 g/m<sup>2</sup>である。

原紙に顔料塗工層を塗工するための方法としては、2ロールサイズプレスコーターや、ゲートロールコーター、及びブレードメタリングサイズプレスコーター、及びロッドメタリングサイズプレスコーター、シムサイザーなどのフィルム転写型ロールコーターや、フラデッドニップ／ブレードコーター、ジェットファウンテン／ブレードコーター、ショートドウェルタイムアプリーケート式コーターその他、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッドなどを用いたロッドメタリングコーターや、カーテンコーター、ダイコーターなどの公知のコーターにより塗工することができる。

本発明は、原紙に顔料塗工層を設けた後、この顔料塗工層上に熱可塑性重合体と表面サイズ剤の混合液を上塗りして表面層とするが、上塗り前に顔料塗工層をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、高温ソフトニップカレンダーなどによって平滑化処理を行なっても良い。

本発明において表面層に使用する熱可塑性重合体は、熱可塑性を示す重合体あるいは共重合体のエマルジョンの粒子であって、ガラス転移温度が80℃以上のものであり、熱風乾燥やカレンダー処理を施した後においても粒子形状を保持しているものである。コア・シェル形の場合は、シェル部分のガラス転移温度が80℃以上のものである。80℃以上のガラス転移温度になるものであれば、重合体あるいは共重合体を構成する単量体の種類や製造方法は問わない。好ましく使用される単量体としては、スチレン及びその誘導体、塩化ビニリデン、アクリル酸又はメタクリル酸エステルを例示することができる。熱可塑性重合体のガラス転移温度の上限は特に限定するものではなく、主として熱可塑性重合体の製造に使用する単量体の種類や可塑剤などの添加剤で決まり、通常上限としては約130℃程度である。ガラス転移温度が80℃以下の重合体あるいは共重合体を使用すると、得られた塗工紙の光沢度が低く、カレンダー処理時でのカレンダーロールへの付着が生じる問題がある。また、本発明の熱可塑性重合体の大きさは、高光沢、表面強度の点から平均粒径100 nm以下にすることが好ましい。

本発明において表面層に使用する表面サイズ剤は、スチレン・アクリル系、スチレン・マレイン酸系、スチレン・メタクリル酸系、オレフィン系、ウレタン系)などの共重合体の表面サイズ剤を使用することができ、単独あるいは併用して使用することができる。このサイズ剤は溶液タイプ、あるいはエマルジョンタイプのものであり、熱風乾燥やカレン

ダー処理を施した後には粒子形状を有しないものである。重合平均分子量としては1000～500000が好ましい。これらの中でも、スチレン・アクリル系、オレフィン系、又はスチレン・マレイン酸系の共重合体を使用することが好ましく、特にスチレン・アクリル系サイズ剤を用いるとより高い白紙光沢度を得ることができる。

本発明では熱可塑性重合体に表面サイズ剤を添加した混合液を表面層として顔料塗工層の上に塗布するが、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の表面層用塗工液に塗被層の表面強度を調節するための一般紙塗工用天然あるいは合成樹脂接着剤、塗工に際しての塗料の塗工適性を調節するための流動調節剤や消泡剤、カレンダーロールなどのロールへの付着を減少させる離型剤、及び塗工層表面を着色するための着色剤、少量の顔料などを適宜組み合わせ混合し、表面層用塗工液としてもよい。好ましくは、熱可塑性重合体と表面サイズが固形分で80～100重量%含有するものである。このようにして得られた表面層用塗工液を顔料塗工層の上に塗布して表面層とする。塗布量は所望の性質が得られるように適宜調節することができるが、塗工量があまり多くなると、コストが高くなるだけでなく、インク吸収性が低下しインクセットが不十分となるとともに、表面層の強度が低下するなどの好ましくない傾向があるため、あまり多量に塗工することは得策でなく、通常片面0.1 g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは0.3～3.0 g/m<sup>2</sup>程度の塗工量で十分である。

表面層用塗工液の塗工は、通常紙塗工の分野で使用されるブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、グラビヤコーター、フレキシコーターなどで行なうことができる。塗工後の乾燥も、本発明の熱可塑性重合体と表面サイズ剤を使用する場合、何等特別な条件設定は不要であり、通常のコート紙の製造に用いられる乾燥条件で最適な表面層とすることができる。このようにして得られた印刷用塗工紙は、カレンダー処理することにより、スーパーアート紙以上の高光沢な印刷用塗工紙を得ることが可能である。カレンダー処理においては、通常コート紙の平滑化処理に使用されるスーパーカレンダー、グロスカレンダー、高温ソフトニップカレンダーなどでよく、これらを併用しても良い。本発明においては、金属ロールの温度が100℃以上あるいは150℃以上でカレンダー処理を行っても塗工面とカレンダーロールとの剥離性が良好である。

また、カレンダー処理を行わなくても、グロス調の白紙光沢度を有する印刷用塗工紙を得ることができる。

#### 「実施例」

以下に、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例によって何ら制限されるものではない。尚、実施例中に示される部及び%は、特に断りのない限り全て固形分重量部及び固形分重量%を意味する。

#### (熱可塑性共重合体Aの製造)

攪拌機、温度計、冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管のついた四ツロフラスコに水300部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ9部、ポリオキシエチレンフェノールエーテル（エチレンオキシド付加10モル）4部を仕込み、混合した中に、スチレン80部、 $\alpha$ メ

チルスチレン 10 部、メタクリル酸メチル 100 部、メタクリル酸 10 部のモノマー混合物の内 60 部を仕込み、窒素置換しながら昇温し 60℃として、20%過硫酸アンモニウム水溶液 7.2 部と 20%無水重亜硫酸ソーダ水溶液 4.8 部を加え、60 分重合した。次に 20%過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を加えた後、モノマー混合物の残り 140 部を 1 時間かけて滴下した。90℃で 4 時間保ち重合を終了し、熱可塑性共重合体 A のエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は 39%であり、熱可塑共重合体 A のガラス転移温度は 107℃、平均粒径は 75 nm であった。

(熱可塑性共重合体 B)

攪拌機、温度計、冷却器、窒素ガス導入管のついた四つ口フラスコに水 310 部とハイテノール N-08 (第一工業製薬 (株) 製ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルの硫酸塩) 5.6 部、及びスチレン 48 部、メタクリル酸メチル 19 部、メタクリル酸エチル 8 部、ジビニルベンゼン 2.5 部、メタクリル酸 2.5 部を仕込み、窒素置換しながら 70℃まで昇温し、16%過硫酸カリウム水溶液 5 部を加え、85℃で 4 時間保ち、重合を終了し、熱可塑性共重合体 B のエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は 21%であり、熱可塑共重合体 B のガラス転移温度は 85℃、平均粒径は 75 nm であった。

(熱可塑性共重合体 C)

ガラス転移温度 100℃、平均粒子径 60 nm のポリスチレンエマルジョン: Lytron604 OMNOVER 社製の商品名

(熱可塑性共重合体 D)

熱可塑性共重合体 A で使用したモノマーをスチレン 88 部、メタクリル酸メチル 38 部、メタクリル酸 n-ブチル 70 部、メタクリル酸 4 部と変更する以外は熱可塑性重合体 A と同じ操作を行い、熱可塑性共重合体 D のエマルジョンを得た。エマルジョンの固形分は 39%であり、熱可塑共重合体 D のガラス転移温度は 72℃であった。

(表面サイズ剤 A)

スチレン・アクリル系サイズ剤 (溶液タイプ): ポリマロン-NS-15-2 荒川化学工業社製

(表面サイズ剤 B)

スチレン・アクリル系サイズ剤 (エマルジョンタイプ): ポリマロン-NS-15-1 荒川化学工業社製

(表面サイズ剤 C)

オレフィン系サイズ剤 (溶液タイプ): ポリマロン 482S 荒川化学工業社製

(表面サイズ剤 D)

スチレン・マレイン酸系サイズ剤: K-4 ハリマ化成社製  
基材 (顔料塗工紙) の製造

1 級カオリン 70 部、微粒重質炭酸カルシウム 30 部、スチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス 11 部、澱粉 5 部を有する固形分 64% のコート紙用塗工液を調製した。

得られた塗工液を秤量 127 g/m<sup>2</sup> の上質コート原紙に片面の乾燥重量が 14 g/m<sup>2</sup>

となるように塗工速度500m/分のブレードコータを用いて両面塗工、乾燥して、水分5.5%の顔料塗工層を有する上塗り用基材(顔料塗工紙)を得た。

「実施例1」

熱可塑性重合体A100部に対してスチレン・アクリル系表面サイズ剤A15部、ポリエチレンワックスエマルジョン系離型剤5部、脂肪酸誘導体系離型剤10部よりなる固形分30%の表面層用塗工液を調整した。

得られた塗工液を前記基紙(顔料塗工紙)に片面の乾燥重量が1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工速度500m/分のブレードコータで両面塗工、乾燥して、水分6.5%の上塗り塗工紙を得た後、チルドロール(65℃)とコットンロールよりなるスーパーカレンダーにて、ニップ圧180kg/cm、速度10m/minで、2ニップ通紙して印刷用塗工紙を得た。

「実施例2」

実施例1の表面サイズ剤Aをスチレン・アクリル系表面サイズ剤Bに変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例3」

実施例1の熱可塑性重合体Aを熱可塑性重合体Bに変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例4」

スーパーカレンダー処理ではなく、表面温度180℃の金属ロール、弾性ロールよりなるソフトカレンダーにて、ニップ圧130kg/cm、速度270m/minで、2ニップ通紙した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例5」

実施例1の表面サイズ剤Aをオレフィン系表面サイズ剤Cに変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例6」

実施例1の熱可塑性重合体Aを熱可塑性重合体Cに変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例7」

実施例1の表面サイズ剤Aをスチレン・マレイン酸系表面サイズ剤Dに変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例8」

実施例1の表面サイズAを50部に変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例9」

実施例1の表面サイズ剤Aを110部に変更した以外は、実施例1と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例1」



実施例 1 の熱可塑性重合体 A 1 0 0 部のみとした以外は、実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例 2」

実施例 1 のサイズ剤 A 1 0 0 部のみとした以外は、実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例 3」

実施例 1 の熱可塑性重合体 A を熱可塑性重合体 D に変更した以外は、実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例 4」

実施例 1 の表面サイズ剤 A 1 0 部を粘度調整剤 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例 5」

実施例 1 において、基材（顔料塗工紙）の上に表面層塗工液を塗工しなかった以外は実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「実施例 1 0」

スーパーカレンダー処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

「比較例 6」

実施例 1 において、基材（顔料塗工紙）の上に表面層塗工液を塗工せず、カレンダー処理も施さなかった以外は実施例 1 と同様にして印刷用塗工紙を得た。

このようにして得られた塗工紙の品質評価試験結果を表 1 に示した。

表 1

	熱可塑性 共重合体A Tg107℃	熱可塑性 共重合体B Tg85℃	熱可塑性 共重合体C Tg100℃	熱可塑性 共重合体D Tg120℃	サイズ剤A	サイズ剤B	サイズ剤C	サイズ剤D	粘度 調整剤	カレンダー処理	着肉むら	インキ 乾燥性	白紙光沢 度(%)	カレンダー処 理の剥離性
実施例1	100				10					S/P(65℃)	○	○	89	○
実施例2	100					10				S/P(65℃)	○	○	89	○
実施例3		100			10					S/P(65℃)	○	○	87	○
実施例4	100				10					HSNC(180℃)	○	○	87	○
実施例5	100						10			S/P(65℃)	○	○	82	○
実施例6			100		10					S/P(65℃)	○	○	88	○
実施例7	100							10		S/P(65℃)	○	○	83	○
実施例8	100				50					S/P(65℃)	○	○~△	89	○
実施例9	100				110					S/P(65℃)	○	△	89	○
比較例1	100									S/P(65℃)	×	○	89	△
比較例2					100					S/P(65℃)	○	×	88	○
比較例3				100	10					S/P(65℃)	○	△	73	△
比較例4	100								1	S/P(65℃)	×	○	76	△
比較例5					基材(顔料塗工層)のみ					S/P(65℃)	○	○	73	○
実施例6	100				40					未処理	○	○	65	—
比較例6					基材(顔料塗工層)のみ					未処理	○	○	45	—

参考: 市販キャスト OKエナメルホワイト(王子製紙(株)製)の白紙光沢度 87%  
市販スーパーアート SA金蔵(王子製紙(株))の白紙光沢度 80%

表1に記載した評価項目と試験方法は以下の通りである。

＊ガラス転移温度・・・20℃、65%（相対湿度）でフィルムを作成し、その20mgを示差走査熱量測定装置（DSC6200R：セイコーインスツルメンツ（株）製）で昇温速度5℃/min、測定温度0～100℃で得られる特性曲線から算出した。

＊白紙光沢度・・・村上式グロスメーターを使用し、75°反射方式にて測定した。

＊インキ乾燥性・・・RI-II型印刷試験機を用いて印刷を行い、印刷後の印刷面に白紙を押し当てて、白紙へのインキ転移を目視評価した。評価基準は白紙へのインキ転移が非常に少ない場合を○、インキ転移が少ない△、インキ転移が著しく生じた場合を×とした。

＊着肉むら・・・オフセット4色枚葉印刷機（MAN ROLAND社製、R304）にて、インキにハイエコーM（東洋インキ社製）を用いて墨→藍→紅→黄の順に速度8000枚/時で印刷を行い、藍ベタ部の着肉むらを目視評価した。

評価基準は、着肉むらがなく場合を○、着肉むらが少し生じた場合を△、着肉むらが著しく生じた場合を×とした。

＊カレンダーロールの剥離性・・・カレンダー処理時での金属ロール表面への付着物）を目視で評価した。

金属ロール表面への付着物がなく剥離良好を○、金属ロール表面への付着物が少しみられ、剥離が十分ではない△、金属ロール表面への付着物が顕著であり、剥離不良×とした。

表－1から明らかなように、本願発明の印刷用塗工紙はいずれも高い光沢度が得られている。着肉むら、インキ乾燥性などの印刷適性もきわめて優れているか、実用に耐える程度となっている。

これに対し、比較例のものはいずれも光沢度が不十分、あるいは着肉むらが発生、インキ乾燥性が遅いなどの問題点があり、本発明の目的を達成していないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の印刷用塗工紙は、基材に顔料塗工層を設け、その顔料塗工層の上に80℃以上のガラス転移温度を有する熱可塑性共重合体と表面サイズ剤の混合液を塗布乾燥して表面層としたときに、高光沢で着肉むらがなく、インキ乾燥性、表面剥離強度などの印刷適性も実用に十分である。また、本発明の塗工紙は、カレンダーロールへの付着もなく、生産性良く製造することができる。

## 請求の範囲

1. 原紙上に顔料及び接着剤を含有する塗工層を設けた顔料塗工層上に、ガラス転移温度が80℃以上の熱可塑性重合体と表面サイズ剤からなる表面層を設けることを特徴とする印刷用塗工紙。
2. 表面層が、熱可塑性重合体100重量部に対して表面サイズ剤を3～100重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の印刷用塗工紙。
3. 表面サイズ剤が、スチレン・アクリル系、オレフィン系又はスチレン・マレイン酸系の共重合体の少なくとも一つから選択されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の印刷用塗工紙。
4. 表面層の塗工量が0.1～3.0 g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用塗工紙。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03186

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D21H19/48, D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL D21H19/48, D21H21/16 glass transition

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5360657 A (Jujo Paper Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Full text; Figs. 1 to 2 & JP 3-167396 A & EP 430391 A	1, 2, 4 3
A	JP 8-13390 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text; Fig. 1 & CA 2153182 A & DE 19524528 A	1-4
A	JP 4-272297 A (Harima Chemicals, Inc.), 29 September, 1992 (29.09.92), Full text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April, 2002 (22.04.02)

Date of mailing of the international search report

14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03186

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-199999 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 09 October, 1985 (09.10.85), Page 3, lower left column, lines 7 to 14 (Family: none)	1-4
A	JP 57-93193 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 June, 1982 (10.06.82), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2001-73295 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Full text (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D21H19/48, D21H21/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H19/48, D21H21/16 glass transition

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5360657 A (Jujo Paper Co., Ltd.) 1994. 11. 01, 全文, FIG. 1-2 & JP 3-1 67396 A & EP 430391 A	1、2、4 3
A	JP 8-13390 A (日本製紙株式会社) 1996. 01. 16, 全文, 第1図 & CA 2153182 A & DE 19524528 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S 2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-272297 A (ハリマ化成株式会社) 1992. 09. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 60-199999 A (日本合成化学工業株式会社) 1985. 10. 09, 第3頁左下欄第7-14行 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 57-93193 A (三菱製紙株式会社) 1982. 06. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2001-73295 A (日本製紙株式会社) 2001. 03. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-4